<u>rigaku.comで見る</u>

SMX032 - 実験室回折システムを用いたガラス状分子材料のPDF解析

はじめに

PDF解析が結晶性材料および非晶質材料の評価に大きな影響を与えたことは間違いありません[1]。PDFデータ収集のための放射光の使用に加えて、我々は非晶質有機材料を分析するために、実験室ベースの単結晶および粉末回折計の使用を検討しました。以下では、容易に利用できる波長を有する実験室システムを用いて、非晶質分子材料の全散乱データの収集と分析について検討します。

全散乱およびPDF解析は、従来の単結晶または粉末回折法では扱いきれない複雑な材料の構造、ひいては特性を理解する ための多様なツールとなる可能性があります。興味のあるアプリケーションとして、ナノ材料の構造評価、単位格子の次 元を超えた構造の解明、そして非晶質材料の構造評価が含まれます。ここでは、非晶質材料の構造評価に関するいくつか の新しいアプローチを検討します。

全散乱解析、特にPDF解析の適用は、デバイ回折理論[3]に基づいています。デバイ理論によれば、任意の原子または分子の集合体からの回折は、その集合体内のすべての原子対のコヒーレント回折強度の非コヒーレント和として表現できます。これは次のように表現されます。

 $I_D(Q) = \sum_{i=j} f_i^2 + 2 \sum_{i \neq j} f_i f_j \sin(Q d_{i,j}) / (Q d_{i,j})$

ここで、*f_i*は個々の原子*i*のX線形状因子、*d_{i,j}*はコヒーレントな関係の原子*i*と原子jの間の距離です。デバイ回折方程式は 放射対称であり、回折ベクトルQの大きさのみに依存します。そのため、その適用は測定データ内の球対称性に依存して います。局所構造が非常に非対称な材料では、分析中に試料を回転させることで球対称性を達成できます。原理的には、 非晶質材料は固有の長距離球対称性を示し、全散乱解析に理想的な材料です。

全散乱解析を行う際の一般的な課題は、測定データを、計測機器、回折幾何学、および試料配置によって引き起こされる Q依存の強度変動が除去された還元データに変換することです。非晶質材料の場合、通常のローレンツ-偏光補正および吸 収補正に加え、最も重要な補正は計測機器によるバックグラウンドの除去です。還元された測定データは、計測機器フリ ーのデータと呼ばれます。堅牢な全散乱解析の最初のステップは、計測機器フリーのデータに向けた堅牢なデータ還元手 順です。このアプローチは、XtaLAB Synergy単結晶回折計に関して以前に議論されました[4]。そのため、XtaLAB Synergyで収集され、計測機器フリーの還元データが、異なる回折幾何学のデータ還元手順を最適化するための標準デー タセットとして利用されました。

分子モデルの評価に使用されるデータは、還元PDF G(r)です。この関数はS(Q)関数のフーリエ変換であり、計測機器フリーのデータに最も密接に関連しています。モデリングプロセス中、計算された還元PDF $G_c(r)$ は、分子モデルの現在の状態から導出され、実験的なG(r)と比較されます。計算された還元PDFは次のように表されます。

$$G_c(r) = rac{1}{r} \sum_i \sum_j [(rac{f_i f_j}{\langle f^2
angle}) \delta(r - r_{ij})] - 4\pi r
ho_0$$

ここで、〈f〉は平均散乱因子、 r_{ij} は原子iと原子jの間の距離、 ρ_0 は原子数密度です。この和は単位格子内のすべての原子対に対して行われます。r = 0と最初の原子対の間では、関数は $-4\pi r \rho_0$ の傾きを持ちます。

分析と実験

最終的な構造解析は還元PDFに対して行われますが、Fourier変換によってPDFに変換される前のQ(S(Q) - 1)の形状 は、適切なデータ収集および解析方法についての洞察や指針を提供できる可能性があります。図1は、SmartLab SEシス テム(Mo波長によるキャピラリー透過配置)で測定された非晶質インドメタシン(CSD参照コード:INDMET)の試料に 対するQ(S(Q) - 1)の応答を示しています。



図1.非晶質インドメタシン(青)から得られたQ(S(Q)-1)と、単一のインドメタシン分子に対するデバイ応答(赤)との比較

図2に、XtaLAB Synergy-Rを使用してMo波長で測定した非晶質ニフェジピン(CSD参照コード:BICCIZ)のQ(S(Q) - 1)のプロットを示します。

図1および図2に、それぞれインドメタシンおよびニフェジピンの単一分子に基づいて計算されたデバイ応答と実験曲線を示します。高いQ値(約6以上)の領域では、測定データから得られた実験曲線は単一分子の応答に非常に近い挙動を示します。一方、低いQ値(約5以下)の領域では、観測されたQ(S(Q) - 1)応答とシミュレーション結果の間に大きな差異が見られます。



図 2. ニフェジピンの測定データから得られたQ(S(Q)-1)(青)および単一のニフェジピン分子に対するデバイ応答(オレンジ) との比較。 これらの比較は、非晶質材料において、高いQ領域での回折応答が本質的に分子内構造に起因していることを示しています。

さらに、分析の目的が分子構造の精密化である場合、高Q成分は重要です。しかし、もし剛直な分子構造がすでにほぼ分 かっている場合、Qを高くまで測定することはそれほど重要ではなくなります。さらに、剛直な分子のデバイ応答は、従 来の原子応答よりも適切な規格化の漸近線として使用できます。有機非晶質材料においては、分子デバイ規格化を使用す ることで、必要なQ範囲を十分に縮小でき、Cu波長をも用いた有用な測定が行えるようになります。

低Q領域における測定値とシミュレーションQ(S(Q) - 1)の不一致は分子間パッキングによるものであり、これはしばしば材料の特性を予測する上で最も重要な構造的特徴です。この非晶質の分子間パッキングの関係の解明が、ここでの評価の課題です。

従来、非晶質試料内のパッキングは、非常に異なる2つのアプローチを用いてモデル化されてきました。1つは、何千もの 分子を含むモデルで大規模な分子動力学シミュレーションを行い、そこから得られたPDF(構造因子)を測定データと比 較する方法です。もう一つのアプローチは、ここで述べる方法で、非晶質試料内の熱力学的に平均された分子間関係を記 述する仮定されたモデルパッキング関数を使用する方法です。この短報では、2つのモデル関数、排除ゾーン(exclusionzone)とパラクリスタル(paracrystal)について考察します(図3参照)。





図3.除外ゾーンおよびパラクリスタルモデルのための従来の非晶質パッキング関数。

自動構造解析の過程で、分子モデルの現在の単一の剛直分子から導出された還元PDFは、除外領域およびパラクリスタル 詰め込み関数の現在の状態と組み合わせられ、これによりモデルPDFが生成されます。このモデルPDFは、測定データか ら導出された還元PDFと比較されます。スケール因子を除けば、パッキング関数を定義する主な精密化パラメーターは、 基本的な距離と有効な長さスケールに関連しています。

X線全散乱データは、2つの異なる装置設定を使用して非晶質ニフェジピンで収集されました。1つ目の設定では、Mo波長 を使用し、試料はリガクのXtaLAB Synergy-Rシステム(1.2 kW)を使用した微小回折光学系の透過配置で測定されまし た。ニフェジピンは溶解後、Mylar[®]シートに鋳込み、分析用に小さな破片(<1 mm)に切断しました。2回目の測定で は、Cu波長を使用し、Bragg-Brentano反射光学系を用いてSmartLab SEで測定しました。ニフェジピンは溶解後、無反 射試料ホルダー上で急冷され、再び固体の非晶質試料を形成しました。これら2つの測定から得られた還元データは、図4 に示されています。



図 4.Cu波長での反射データ(黄色とオレンジ)とMo波長微小回折光学系での透過データ(グレー)を使用して得られた非晶質 ニフェジピンの全散乱データ

反射配置で測定したデータの場合、データ還元中に適用する追加の強度補正因子があり、これらは照射された試料の表面 積と吸収に関連しています。図4に示す2つのCu波長での全回折応答が得られました。Cuデータは、データ還元手順のス トレステストとして、80°2*θ*(Q~5.2(1/Å))までしか測定されませんでした。Cuの両方の還元された全回折応答は、 自動解析手順を通して処理され、その堅牢性が確認されました。

還元*G*(*r*)は、スケーリングされた装置バックグラウンドを除去し、残差をニフェジピンの単一の剛直分子に対するデバ イ応答で規格化した後、測定データから生成されました。各測定に対する還元PDFは、剛直なニフェジピン分子構造、除 外領域、および短距離分子間パッキングの組み合わせとしてモデル化されました。

3つの全回折応答(図4)から導出された還元*G*(*r*)は、図5に示されています。Mo波長を使用して高いQまで収集されたデータは、Cu波長を使用して収集されたデータと比較して、ピーク解像度が明らかに向上しています。Cuデータのために 異なるデータ規格化手順を使用して導出された2つの*G*(*r*)関数は、いくつかの軽微な強度の違いを除いて非常に類似して います。



図 5.2 つの Cu 全回折データ・セット (黄色とオレンジ) と Mo 透過データ (グレー) を使用して、非晶質ニフェジピンに対して決定された還元PDF G(r)。

The best fit to the reduced G(r) derived from the Cu data is shown in Figure 6. The overall Rw factor of about 0.105 is rather high for a relatively simple X-ray amorphous data set, but reasonable for Cu X-rays where the reduced measurement range forces the use of a rigid molecular model. The intermolecular packing functions were the primary modelling variable along with overall scale factors.

2つの異なるデータ還元手順を経て、3つの異なる平衡分子構造モデル(CSD refcodes:BICCIZ、ASATODおよびBICCIZ04)を 利用して、ガラス状ニフェジピンに由来する分子間パッキング機能を図7に示します。全体として、パッキング機能は、 自動分析手順の堅牢性を示す形で非常によく似ています。

The inter-molecular packing functions derived for glassy nifedipine using the Cu reflection data passed through two different data reduction procedures and utilizing three different equilibrium molecular structure models (CSD refcodes: BICCIZ, ASATOD and BICCIZ04) are shown in Figure 7. Overall, the two functions appear very similar in form, indicating the robustness of the automated analysis procedure.

同じ3つの平衡分子構造とともにMoデータを用いて導出された同等の分子間パッキング機能を図8に示す。ガラス状ニフ ェジピンに由来するパッキング機能は、データ処理手順または初期平衡分子構造とは無関係に本質的に同一である。



図 6.単一剛性分子と可変パッキング機能を使用してモデル化された非晶質ニフェジピンの還元PDF G(r)。Rw= 0.105。



図 7.Cuデータから得られた非晶質ニフェジピンに由来する分子パッキング関数。

Moデータを用いて、同じ3つの平衡分子構造を用いて導出された等価な分子間パッキング関数は、図8に示されていま す。非晶質ニフェジピンに対して導出されたパッキング関数は、データ処理手順や初期の平衡分子構造に関係なく、本質 的に同じであることが示されています。



図 8.Moデータを用いた非晶質ニフェジピンに由来する分子パッキング関数。



図 9.MoデータとCuデータから得られた非晶質ニフェジピンに由来する分子パッキング関数。

図9は、Cu反射データおよびMo透過データに対してすべての解析経路で導出された非晶質ニフェジピンの分子パッキング 関数を重ね合わせたものです。導出されたパッキング関数は、使用したX線の波長や平衡分子構造に関係なく、非常に堅 牢で整合性があることが示されています。

結果

ニフェジピンの剛直分子構造(CSDリファレンスコードBICCIZ、BICCIZ04、ASATODから取得)のもとで抽出された非晶 質の分子パッキング関数は、最近接分子および次に近い隣接分子間の相関が弱いことを示しています。CuおよびMoデー タから導出された分子間平均距離および標準偏差を、表1に示します。

測定データ	平均距離 (Å)	標準偏差
Cu reflection	4.127	0.0071
Mo transmission	4.096	0.0071

まとめ

有機非晶質材料の全散乱データから分子パッキング関数を直接抽出するための、堅牢なデータ処理およびモデリングを含む手順を検討しました。非晶質の分子パッキング関数は、評価対象の非晶質材料の「指紋」として扱うことができます。 非晶質材料の準安定性により、この「指紋」は試料の熱履歴(製造および保管)に敏感である可能性があり、安定性などの物理的特性を示す指標となる可能性があります。適切で堅牢なデータ処理手順を使用すれば、MoまたはCu波長を用いて、一般的な粉末回折計または単結晶回折計で有機材料の非晶質パッキング関数解析を実施することが可能です。

参考文献

[1] *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, T. Egami and S. J. L. Billinge, Elsevier, Amsterdam, 2012, ISBN: 978-0-08-097133-9.

[2] Rigaku Oxford Diffraction, (2021), CrysAlis^{Pro} Software system, version 1.171.41.64, Rigaku Corporation, Wrocław, Poland.

[3] S. Bates 2019 International Tables for Crystallography. Vol. H. Ch. 5.6, pp. 617-648.

[4] <u>Calibrating the XtaLAB Synergy-S for PDF analysis</u>

おすすめの製品



XtaLAB Synergy-S

超高速・超高精度 単結晶 X 線構造解析装置 XtaLAB Syner gy-S

高輝度マイクロフォーカス封入管線源を搭載し、回折デー タを精度よく、迅速かつ効率的に収集可能なX線構造解析 装置。